

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Jinqiu CHEN, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: LATEX AND ITS PREPARATION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☐ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

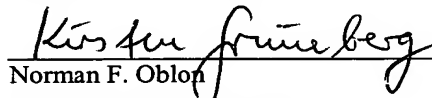
| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Germany        | 102 47 051.0              | October 9, 2002       |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Kirsten A. Gruneberg, Ph.D.  
Registration No. 47,297

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 47 051.0

**Anmeldetag:** 09. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** PolymerLatex GmbH & Co. KG, Marl/DE

**Bezeichnung:** Latex und Verfahren zu seiner Herstellung

**IPC:** C 08 F 285/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 17. Februar 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Weihmayer', written over a horizontal line.

### Latex und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Latex, erhältlich durch Umsetzung in einer Gradientenfahrweise, mit der Maßgabe, dass das Molverhältnis der eintretenden Komponenten A zu B aus einem Bereich zwischen 0,15 – 0,95 oder 1,05 – 6,66 durch mindestens eine sprunghafte Änderung der zudosierten Menge pro Zeiteinheit auf ein Molverhältnis der eintretenden Komponenten A zu B im Bereich von 1,05 – 6,66 oder 0,15 – 0,95 eingestellt wird.

Bei der Emulsionspolymerisation mit Monomermischungen, die zu Nebenreaktionen befähigt sind (z. B. Diels-Alder-Reaktion), treten als Begleitstoffe im fertigen Latex diese Stoffe auf. Da diese Stoffe einen starken Eigengeruch aufweisen ist ein minimaler Gehalt dieser Begleitkomponenten angestrebt.

US 3,804,881 offenbart die Emulsionspolymerisation mit einem sich permanent ändernden Monomerenverhältnis der eintretenden polymerisierenden Komponenten. Bei diesem Verfahren wird die Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit permanent konstant gehalten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass während der Polymerisation große Mengen an Nebenprodukten, insbesondere Diels-Alder-Produkte gebildet werden. Es werden keine speziellen Verfahren zur Begleitstoffreduzierung aufgezeigt.

EP 0 853 636 B1 beschreibt die Emulsionspolymerisation unter Einsatz eines Saatlatex, ausgeführt im Zulaufverfahren, mit einer kontinuierlichen Veränderung des Monomerenverhältnisses der eintretenden polymerisierenden Komponenten. Hierbei werden die Änderungen der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit während der gesamten Dosierzeit der beiden Monomermischungen konstant gehalten. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass während der Polymerisation große Mengen an Nebenprodukten, insbesondere Diels-Alder-Produkte gebildet werden. Es werden keine speziellen Verfahren zur Begleitstoffreduzierung aufgezeigt.

Die technische Aufgabe bestand darin, einen carboxylierten EN-Dien-, insbesondere Styrol-Butadien-Latex zu entwickeln, der einen reduzierten Gehalt an 4-Phenylcyclohexen (4-PCH-

Gehalt) aufweist.

Die Aufgabe wurde durch die Einführung eines Sprunggradienten bei der Herstellung gelöst.

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Latex, erhältlich durch Umsetzung von

- A) 30 – 90 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers,
- B) 70 – 10 Gew.-% Dien,
- C) 1 – 10 Gew.-%  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren und/oder -nitrile und/oder -amide,
- D) Hilfs- und Zusatzstoffe,

10 wobei die Summe A – C 100 Gew.-% ergibt,

durch Gradientenfahrweise der Komponenten A und B, dass heißt kontinuierliche Zunahme bei gleichzeitiger kontinuierlicher Abnahme der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit jeweils einer der beiden Komponenten, mit der Maßgabe, dass das Molverhältnis der eintretenden Komponenten A zu B aus einem Bereich zwischen 0,15 – 0,95 oder 1,05 – 6,66 durch

15 mindestens eine sprunghafte Änderung der zudosierten Menge pro Zeiteinheit auf ein Molverhältnis der eintretenden Komponente A zu B im Bereich von 1,05 – 6,66 oder 0,15 – 0,95 eingestellt wird, und danach die Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit

- i) für A und B konstant,
- ii) und/oder abnehmend für A und steigend für B,
- 20 iii) und/oder abnehmend für B und steigend für A

in beliebiger Reihenfolge einzeln oder kombiniert erfolgt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Latex, erhältlich

25 durch Umsetzung von

- A) 30 – 90 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers,
- B) 70 – 10 Gew.-% Dien,
- C) 1 – 10 Gew.-%  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren und/oder -nitrile und/oder -amide,
- D) Hilfs- und Zusatzstoffe,

30 wobei die Summe A – C 100 Gew.-% ergibt,

- durch Gradientenfahrweise der Komponenten A und B, dass heißt kontinuierliche Zunahme bei gleichzeitiger kontinuierlicher Abnahme der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit jeweils einer der beiden Komponenten, mit der Maßgabe, dass das Molverhältnis der eintretenden Komponente A zu B aus einem Bereich zwischen 0,15 – 0,95 oder 1,05 – 6,66 durch
- 5 mindestens eine sprunghafte Änderung der zudosierten Menge pro Zeiteinheit auf ein Molverhältnis der eintretenden Komponente A zu B im Bereich von 1,05 – 6,66 oder 0,15 – 0,95 eingestellt wird, und danach die Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit
- für A und B konstant,
  - und/oder abnehmend für A und steigend für B,
  - 10 und/oder abnehmend für B und steigend für A

in beliebiger Reihenfolge einzeln oder kombiniert erfolgt.

- Als Komponente A sind ethylenisch ungesättigte Monomere wie C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkene, wie:
- 15 Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Methyl-2-buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 2,4,4-Trimethyl-1-penten, 6-Ethyl-1-hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen; funktionalisierte Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidencyanid, Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Acrolein, Methacrolein, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Vinylbutyral, Vinylchloroacetat,
- 20 Vinylformiat, Vinylmethoxyacetat, Vinylcaproat, Vinyloleat, Vinyladipat, Methylvinylketon, Methyl- $\alpha$ -chlorovinylketon, Ethylvinylketon, Hydroxymethylvinylketon, Chloromethylvinylketon, Methylvinylether, Isopropylvinylether, Butylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, 2-Methoxyethylvinylether, 2-Chloroethylvinylether, Methoxyethoxyethylvinylether, Hydroxyethylvinylether, Aminoethylvinylether,  $\alpha$ -Methylvinylmethylether, Divinylether,
- 25 Divinylether von Ethylenglycol oder Diethylenglycol oder Triethanolamin cyclohexylvinylether, Benzylvinylether, Phenethylvinylether, Cresylvinylether, Hydroxyphenylvinylether, Chlorophenylvinylether, Naphthylvinylether, Vinylethylsulfid, Divinylsulfid, Vinyl-p-tolylsulfid, Divinylsulfon, Vinylethylsulfon, Vinylethylsulfoxid, Vinylsulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Vinylbenzamid, Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-
- 30 Vinylcarbazol, N-(Vinylbenzyl)-pyrrolidin, N-(Vinylbenzyl)piperdin, 1-Vinylpyren, 2-Isopropenylfuran, 2-Vinyldibenzofuran, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Isopropenylpyridin, 2-

Vinylpiperdin, 2-Vinylquinolin, 2-Vinylbenzoxazol, 4-Methyl-5-vinylthiazol, Vinylthiopen, 2-Isopropenylthiopen, 1-Chloroethylvinylsulfid, Vinyl-2-ethoxyethylsulfid, Vinylphenylsulfid, Vinyl-2-naphthylsulfid, Divinylsulfoxid, Vinylphenylsulfoxid, Vinylchlorophenylsulfoxid, Methylvinylsulfonat, Vinylsulfoanilid; C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkadiene mit isolierten Doppelbindungen wie 1,4-Pentadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 2-Methyl-1,4-pentadien; C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkatriene mit isolierten Doppelbindungen wie 1,2,5-Hexatrien, Divinylacetylen; C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloolefine wie Cyclopenten, Norbornen, Norbornadien, Methylnorbornen, Cyclohexen, Inden, Cumaron; vinylsubstituierte Aromaten wie Styrol,  $\alpha$ -Chlorostyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Allylbenzol, Vinylnaphthalin, 4-Methylstyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol, 4-Chlorostyrol, 3,4-Dimethyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Bromo-4-methyl- $\alpha$ -methylstyrol, 2,5-Dichlorostyrol, 4-Fluorostyrol, 3-Idostyrol, 4-Cyanostyrol, 4-Vinylbenzoesäure, 4-Acetoxystryl, 4-Vinylbenzylalkohol, 3-Hydroxystyrol, 1,4-Dihydroxystyrol, 3-Nitrostyrol, 2-Aminostyrol, 4-N, N-Dimethylaminostyrol, 4-Phenylstyrol, 4-Chloro-1-Vinylnaphthalin, Divinylbenzol;  $\alpha$ ,  $\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure, ihre Nitrile, Amide und Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Chloroacrylsäure, Methylchloroacrylsäure, Chloroacrylnitril, Ethacrylonitril, N-Phenylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N-Cyclohexylacrylamid, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Di(2-ethylhexyl)maleat, Dimethylfumarat, Dipropylfumarat, Diamylfumarat, Maleinsäure-anhydrid; C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Norbonenacrylat, Norbornenyldiacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Trimethoxysilyloxypropylacrylat, Dicyclopentenylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Isopropylmethacrylat, Ethylacrylat, Methyl- $\alpha$ -chloroacrylat,  $\beta$ -Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Methylcyclohexylmethacrylat,  $\beta$ -Bromoethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Dodecylacrylat, 3-Methyl-1-butylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, Isodecylacrylat, Dichloroisopropylacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmalat, Butoxyethoxyethylacrylat, Ethylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, Neopentylmethacrylat, Pentaerythritoltriacylat, Pentaerythritoltrimethacrylat; C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Phenylmethacrylat, Phenylacrylat,

Benzylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Tolyloxyethylacrylat geeignet.

Bevorzugt werden vinylsubstituierte Aromaten wie Styrol,  $\alpha$ -Chlorostyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Allylbenzol, Vinylnaphthalin, 4-Methylstyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol, 4-Chlorostyrol, 3,4-Dimethyl- $\alpha$ -methylstyrol, 3-Bromo-4-methyl- $\alpha$ -methylstrol, 2,5-Dichlorostyrol, 4-Fluorostyrol, 3-Idostyrol, 4-Cyanostyrol, 4-Vinylbenzoesäure, 4-Acetoxystyrol, 4-Vinylbenzylalkohol, 3-Hydroxystyrol, 1,4-Dihydroxystyrol, 3-Nitrostyrol, 2-Aminostyrol, 4-N, N-Dimethylaminostyrol, 4-Phenylstyrol, 4-Chloro-1-Vinylnaphthalin und/oder Divinylbenzol eingesetzt.

Als Komponente B sind prinzipiell  $C_4$ - bis  $C_{20}$ -Diene mit konjugierten Doppelbindungen wie 1,3- Butadien, Isopren, Chloropren, 1-Phenyl-1,3-butadien, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, 1,3-Hexadien, 1,3-Pentadien, 2,4-Pentadien, 2,4-Hexadien, bevorzugt sind Diene mit konjugierten Doppelbindungen wie: 1,3-Butadien, Isopren, Chloropren, Cyclopentadien  
geeignet.

Als Komponente C können  $C_3$ - bis  $C_6$ - $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäure, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure Itaconsäure; Ester von  $C_3$ - bis  $C_6$ - $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkanolen wie Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- und 2-Ethylhexylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Butyl-, Di-iso-Butyl und Di-(2-ethylhexyl)ester von Maleinsäure oder Fumarsäure oder Itaconsäure; Nitrile von  $C_3$ - bis  $C_6$ - $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäuredinitril, Fumarsäuredinitril, Itaconsäuredinitril, Amide von  $C_3$ - bis  $C_6$ - $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, Fumarsäurediamid, Maleinsäurediamid, Itaconsäurediamid, Anhydride von  $C_3$ - bis  $C_6$   $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure wie Maleinsäureanhydrid. Bevorzugt werden ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Ester von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure mit  $C_1$ - bis  $C_{12}$ -Alkanolen wie Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- und 2-Ethylhexylester von Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethyl-, Diethyl-, Di-n-Butyl-, Di-iso-Butyl und Di-(2-ethylhexyl)ester von Maleinsäure, Fumarsäure

und Itaconsäure, Nitrile von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Amide wie Methacrylnitril, Acrylnitril, Itaconsäuredinitril von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, wie Acrylamid, Methacrylamid, Itaconsäurediamid eingesetzt werden.

- 5 Als Komponente D können die folgenden Substanzklassen eingesetzt werden.

Grenzflächenaktive Substanzen: Hier können sowohl Schutzkolloide als auch Emulgatoren verwendet werden. Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyethylenglykole, Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl,

10 Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Emulgatoren können anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Gebräuchliche Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad (Anzahl der Ethylenoxideinheiten): 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>), ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>36</sub>) sowie Alkali- und

15 Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>18</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>) von Alkylsulfonsäure (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und Alkylarylsulfonsäure (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

20 Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden verwendet werden. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Im Allgemeinen sind

25 anionische Emulgatoren untereinander und mit nicht-ionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens miteinander unverträglich sind. Beispiele für weitere nichtionische Emulgatoren werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A9, S. 313- S. 314 in Tabelle 1, Beispiele für weitere anionische

30 Emulgatoren werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A9, S. 315 – S. 316 in Tabelle 2, weitere Beispiele für kationische



Emulgatoren werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A9, S. 317 in Tabelle 3, weitere amphotere Emulgatoren werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A9, S. 317 in Tabelle 4, weitere Beispiele für natürliche Emulgatoren werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A9, S. 318 in Tabelle 5, weitere Beispiele für anorganische Emulgatoren werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A9, S. 318 in Tabelle 6 und weitere Beispiele für polymere Emulgatoren werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A9, S. 319 in Tabelle 7 gefunden. Bevorzugt sind Emulgatoren wie: ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>36</sub>) sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>18</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>) von Alkylsulfonsäure (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und Alkylarylsulfonsäure (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>), besonders bevorzugt sind Emulgatoren wie: Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub> bis C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäure (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und Alkylarylsulfonsäure (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Diese grenzflächenaktiven Substanzen können im aufgearbeiteten Endprodukt in einem Bereich von 0,5 bis 3 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an polymerisierbaren Einsatzstoffen enthalten sein.

Initiatoren: Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Persulfatsalze, wie z. B. Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Natriumpersulfat, um Azoverbindungen z. B. 2,2'-Azobisisobutyronitril, und in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 451 – S. 452, Tabelle 9 und organische Peroxoverbindungen handeln. Die organischen Peroxoverbindungen können aus folgender Gruppe ausgewählt werden: Dialkylperoxide (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 445, Tabelle 6) Diacylperoxide (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of

Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 440, Tabelle 3), Dialkylperoxydicarbonate (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 446, Tabelle 7), tert-Alkylperoxyester (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 442, Tabelle 4), OO-tert-Alkyl-O-Alkylmonoperoxycarbonate (OO-tert-Butyl-O-isopropylmonoperoxycarbonat), Di(tert-Alkylperoxy)ketale (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 444, Tabelle 5), Di-tert-Alkylperoxide, Di-tert-Alkylhydroperoxide (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 447, Tabelle 8), Ketonperoxide (Methyl-Ethyl-Ketonperoxid, Methyl-Isobutyl-Ketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, 2,4-Petandionperoxid. Es können auch kombinierte Systeme eingesetzt werden. Als Initiatoren werden dann wenigstens ein Persulfat und/oder Peroxid und/oder Hydroperoxid eingesetzt. Diese werden mit einem Reduktionsmittel kombiniert. Mögliche Kombinationen können sein: Peroxid bzw. Hydroperoxid mit dem Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, mit dem Natriummetallsalz der Hydroxysulfinatoessigsäure, mit dem Natriummetallsalz der Hydroxysulfonatoessigsäure, mit Natriumsulfit, mit Ascorbinsäure, mit Natriummetabisulfit und mit Kombinationen von diesen. Auch kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, werden eingesetzt (z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle der Ascorbinsäure auch das Natriummetallsalz der Hydroxysulfonatoessigsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdisulfit und Kombinationen davon verwendet werden können. Anstelle von wasserlöslichen Fe(II)Salzen können auch Kombinationen aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen benutzt werden. Anstelle von Wasserstoffperoxid können auch organische Peroxide und/oder Hydroperoxide oder Alkalimetallperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden) Auch der Start mit Hilfe von Strahlung und Photoinitiatoren ist möglich. Mögliche Photoinitiatoren werden genannt in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 455, Tabelle 10 und in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 457, Tabelle 11. Bevorzugt werden Initiatoren auf Basis von Persulfatsalzen wie: Natriumpersulfat,

Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, organische Peroxoverbindungen und Kombinationen von Peroxide oder Hydroperoxiden mit einem Reduktionsmittel. Die organischen Peroxoverbindungen können aus folgender Gruppe ausgewählt werden: Dialkylperoxide (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 445, Tabelle 6) Diacylperoxide (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 440, Tabelle 3 tert-Alkylperoxyester (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 442, Tabelle 4), Di-tert-Alkylperoxide, Di-tert-Alkylhydroperoxide (Beispiele werden genannt in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 14, S. 447, Tabelle 8), Ketonperoxide (Methyl-Ethyl-Ketonperoxid, Methyl-Isobutyl-Ketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, 2,4-Petandionperoxid. Es können auch kombinierte Systeme eingesetzt werden. Als Initiatoren werden dann wenigstens ein Persulfat und/oder Peroxid und/oder Hydroperoxid eingesetzt. Diese werden mit einem Reduktionsmittel kombiniert. Mögliche Kombinationen können sein: Peroxid bzw.

Hydroperoxid mit dem Natriummetallsalz der Hydroxymethansulfinsäure, mit dem Natriummetallsalz der Hydroxysulfinatoessigsäure, mit dem Natriummetallsalz der Hydroxysulfonatoessigsäure, mit Natriumsulfit, mit Ascorbinsäure, mit Natriummetabisulfit und mit Kombinationen von diesen. Auch kombinierte Systeme, die darüber hinaus eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, werden eingesetzt (z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle der Ascorbinsäure auch das Natriummetallsalz der Hydroxysulfonatoessigsäure, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdisulfit und Kombinationen davon verwendet werden können. Anstelle von wasserlöslichen Fe(II)Salzen können auch Kombinationen aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen benutzt werden. Anstelle von Wasserstoffperoxid können auch organische Peroxide und/oder Hydroperoxide oder Alkalimetallperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden). Besonders bevorzugt sind Persulfatsalze wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat. Diese Initiatoren können im aufgearbeiteten Endprodukt in einem Bereich von 0,1 – 3 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an polymerisierbaren Einsatzstoffen enthalten sein.

Molekulargewichtsregler: Ketten-Transfer-Reagentien können ausgewählt werden aus folgender Gruppe: Mercaptocarbonsäure und ihre Ester wie: Butylmercaptopropionat, Isooctylmercaptopropionsäure, Isooctylmercaptopropionat, einfach oder mehrfach halogenierte Alkane wie: Bromoform, Bromotrichchlormethan, Carbontetrachlorid, Alkylmercaptane wie z. B. n-Dodecylmercaptan, Tertiär-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Tetradecylmercaptan, Hexadecylmercaptan; Mono-thioglycerol, Alkylthioglycolate wie Butylthioglycolat, Isooctylthioglycolat und Dodecylthioglycolat, Thioester und Kombinationen von ihnen. Bevorzugt werden einfach oder mehrfach halogenierte Alkane wie: Bromoform, Bromotrichchlormethan, Carbontetrachlorid, Alkylmercaptane wie z. B. n-Dodecylmercaptan, Tertiär-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Tetradecylmercaptan, Hexadecylmercaptan; besonders bevorzugt werden Alkylmercaptane wie z. B. n-Dodecylmercaptan, Tertiär-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Tetradecylmercaptan, Hexadecylmercaptan. Von diesen Molekulargewichtsreglern können im aufgearbeiteten Endprodukt in einem Bereich von 0 – 2 Gew.-%, bevorzugt 0,3 – 1,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an polymerisierbaren Einsatzstoffen enthalten sein.

pH-Regler: Zur pH-Einstellung können übliche Basen ausgewählt aus der Gruppe: Hydroxide, Carbonate und Hydrogencarbonate als Salze von Alkali-, Erdalkalimetallen und Ammonium wie: LiOH, NaOH, KOH,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_4OH$ ,  $LiHCO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ ,  $NH_4HCO_3$ ,  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ ,  $NH_3$  und Amine und Mischungen von ihnen verwendet werden. Bevorzugt werden Hydroxide und Carbonate als Salze von Alkali-, Erdalkalimetallen und Ammonium wie: LiOH, NaOH, KOH,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_4OH$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $(NH_4)_2CO_3$ , und  $NH_3$  und Mischungen von ihnen. Besonders bevorzugt werden Hydroxide als Salze von Alkali-, Erdalkalimetallen und Ammonium wie: LiOH, NaOH, KOH,  $Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_4OH$ , und  $NH_3$  und Mischungen von ihnen. Von diesen pH-Regler können im aufgearbeiteten Endprodukt in einem Bereich von 0 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse an polymerisierbaren Einsatzstoffen enthalten sein.

Komplexbildner: Diese Verbindungen werden ausgewählt aus folgender Gruppe: Polypyrrolone, Aminocarbonsäure und ihre Einfach- oder Mehrfachsalze mit

Alkalimetallen, 1,3-Diketone, Hydroxycarbonylsäuren, Polyamine, Aminoalkohole, aromatische heterocyclische Basen, Phenole, Aminophenole, Oxime, Schiff'sche Basen, Tetrapyrrole, Schwefelverbindungen, synthetische makrocyclische Komponenten, Polymere, Phosphonsäuren. Beispiele zu diesen Verbindungsklassen finden sich in Kirk-Othmer  
5 Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Volume 5, Tabelle 1 S. 768 bis S. 769. Bevorzugt werden die Verbindungen aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Polyphosphate, Aminocarbonylsäure und ihre Einfach- oder Mehrfachsalze mit Alkalimetallen, Hydroxycarbonylsäuren, synthetische makrocyclische Komponenten, Phosphonsäuren. Diese Komplexbildner können im aufgearbeiteten Endprodukt in einem Bereich von 0 – 1,5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich zwischen 0 und 1 Gew.-% bezogen auf  
10 die Gesamtmassen an polymerisierbaren Einsatzstoffen enthalten sein.

Der Polymerisationsprozess, der in diesem Verfahren beschrieben wird, erlaubt es dem Polymerisationsfachmann einen Latex nach dem Gradientenverfahren herzustellen und den  
15 Gehalt an 4-PCH zu reduzieren.

#### Technische Ausrüstung:

Die Emulsionspolymerisationsreaktionszone, die in dieser Erfindung benutzt wird ist jedes Gefäß, das für die Herstellung von Emulsionspolymeren/ geeignet ausgestattet ist. Die  
20 verschiedenen Gefäße und ihre Eignung für bestimmte Emulsionspolymerisationsreaktionen sind dem Fachmann gut bekannt. Benötigt werden außerdem mindestens zwei primäre Dosierquellen, die direkt in den Reaktor gegeben werden können. Es können eine oder mehrere sekundäre Dosierquellen, mit den primären Dosierquellen verknüpft sein. Das bedeutet, aus diesen sekundären Dosierquellen werden Gemische oder Reinstoffe in die  
25 primären Dosierquellen gefördert. Hier kann sich dann ein permanent änderndes Konzentrationsprofil der Komponenten zueinander einstellen. Der Begriff primäre Dosierquelle definiert eine oder mehrere Quellen, die direkt mit der Emulsionspolymerisationszone verbunden sind. Der Begriff sekundäre Dosierquelle definiert eine oder mehrere Quellen, die als Zwischenschritt eine primäre Quelle durchlaufen und von  
30 dort aus in die Emulsionspolymerisationszone gelangen können. Der Begriff Quelle definiert einen Tank oder Behälter, der bevorzugt mit einem Rührer ausgestattet ist, um eine

Durchmischung der Komponenten zu gewährleisten, oder einen Online-Mischer. Aus den primären Dosierquellen können also reine Komponenten oder Mischungen von zwei oder mehreren Komponenten in die Emulsionspolymerisationszone gelangen. Die Anzahl der verwendeten sekundären Quellen liegt im Bereich zwischen 0 und n (n ist die Anzahl der Komponenten, die während der Polymerisation zugegeben werden). Dabei kann eine sekundäre Dosierquelle auch gleichzeitig an mehrere primäre Dosierquellen angeschlossen sein. Die Fördermengen der für diesen Aufbau verwendeten Pumpen kann während der Förderzeit konstant sein oder sich einmalig oder permanent stetig ändern.

#### Gradientenfahrweise:

Die kontinuierliche Abnahme der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit der einen Komponente bei gleichzeitiger kontinuierlicher Zunahme der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit der anderen Komponente meint, dass für die eine Komponente gilt, dass zu einem betrachteten Zeitpunkt die Anzahl der eintretenden Mole größer ist als zu einem anderen späteren Zeitpunkt während für die andere Komponente die Anzahl der eintretenden Mole beim Vergleich dieser beiden Zeitpunkte größer geworden ist. Die zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit für die Komponenten können sich entlang einer fallenden oder steigenden Geraden oder entlang einer fallenden oder steigenden Polynomfunktion 2. – 5. Grades oder entlang einer steigenden oder fallenden Exponentialfunktion bewegen. Wenn die zugegebene Menge pro Zeiteinheit für die Komponente A fällt, steigt sie im gleichen Zeitraum für die Komponente B an. Wenn die zugegebene Menge pro Zeiteinheit für die Komponente A steigt, fällt sie im gleichen Zeitraum für die Komponente B ab. Die Gradientenfahrweise kann ohne oder mit ein- oder mehrmaliger Umkehr der Änderung der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit erfolgen, d. h. dass sich das Vorzeichen der Änderung der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit nie oder einmal oder mehrfach ändert. Vor Beginn der Gradientenfahrweise kann ein Teil der Komponenten A und B mit einer konstanten Änderung der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit zugegeben werden. Dieses Dosierkonzept kann für max. 50 %, bevorzugt für max. 40 % und besonders bevorzugt für max. 35 % der Gesamtmonomer-dosierzeit durchgeführt werden.

#### Art des Sprunges:

Die Nebenproduktreduktion wird erreicht, indem bestimmte Molverhältnisse für die in die Emulsionspolymerisationszone eintretenden Monomere vermieden werden. Wenn das Molverhältnis der eintretenden Monomere einen Wert zwischen den Grenzen des Startbereiches besitzt, kann durch eine Änderung der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit der beiden Komponenten ein Molverhältnis innerhalb der Grenzen des Zielbereiches eingestellt werden. Die Polymere werden also nach einem Prozess hergestellt, in dem sich für den Bereich innerhalb der Grenzen des Startbereiches die Änderung der zugegebenen Mengen der Monomere pro Zeiteinheit vor dem Sprung konstant ist, während sie innerhalb der Grenzen des Zielbereiches konstant ist oder sich ändert. Wenn eine Änderung der zugegebenen Menge der beiden Komponenten pro Zeiteinheit in beiden Bereichen erfolgt, dann ist die zugegebene Menge pro Zeiteinheit beim 1. Wert des Zielbereiches eine andere als am letzten Wert des Startbereiches, wobei die zugegebene Menge pro Zeiteinheit des 1. Punktes des Zielbereiches ausgenommen ist, die sich ergeben würde, wenn die zugegebene Menge pro Zeiteinheit des Startbereiches nach gewählter Funktion des Startbereiches weitergeführt werden würde. Die Zeit, die für den Übergang der beiden Werte der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit zwischen Start- und Zielpunkt benötigt wird, beträgt max. 5 %, bevorzugt max. 3 % und besonders bevorzugt max. 2 % der Monomerdosierzeit. Der Übergang zwischen beiden Werten der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit der Monomere in die Emulsionspolymerisationszone ist jeder mögliche. Als mögliche Änderungen kommen folgende in Betracht: Angleichung der beiden Werte der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit der Monomere in die Emulsionspolymerisationszone entlang jeder beliebigen, mathematischen Funktion (z. B.: Polynome 1. – 5. Grades und/oder sinusartige Funktionen, bevorzugt Polynome 1. – 3. Grades und/oder sinusartige Funktionen, besonders bevorzugt Polynome 1. Grades und/oder sinusartige Funktionen) oder durch Stoppen der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit der Komponente im Startbereich und Starten der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit der Komponente im Zielbereich. Diese Bereiche können in verschiedenen Reihenfolgen und in unterschiedlicher Anzahl miteinander kombiniert werden. Die Verläufe der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit in den Reaktor können so gestaltet werden, dass im Zielbereich die gleiche Menge der Komponenten in den Reaktor eintritt wie in dem Fall, wenn für den Zielbereich die Verläufe der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit aus dem Startbereich weitergeführt würden. Durch Wahl der Sprungmöglichkeiten können die Mengen

der eintretenden Monomere im Zielbereich gleich den Mengen der eintretenden Monomere sein, wenn sich für den Zielbereich die zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit nach der gleichen Funktionen ändern würden wie sie auch im Startbereich geändert wurden. Zu diesem Zweck kann es nötig sein, nach einer erstmaligen Änderung der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit der Monomere diese erneut, jetzt aber gegengleich zu ändern. Das bedeutet, dass für diesen weiteren Sprung die zugegebene Menge pro Zeiteinheit einer Komponente erniedrigt wird, wenn sie durch den vorhergehenden Sprung erhöht wurde und dass die zugegebene Menge pro Zeiteinheit einer Komponente erhöht wird, wenn sie durch den vorhergehenden Sprung erniedrigt worden ist. Die hier beschriebenen Bereiche können in unterschiedlicher Reihenfolge und beliebiger Anzahl miteinander kombiniert werden.

#### Zeitpunkt des Sprunges:

Der Zeitpunkt des Sprunges ist abhängig von dem Molverhältnis der in die Emulsionspolymerisationszone eintretenden Monomere. Wenn das Molverhältnis der beiden eintretenden Monomere die definierten Bereiche von A zu B von 0,15 – 0,95 oder 1,05 – 6,66 (Startbereich) und 1,05 – 6,66 oder 0,15 – 0,95 (Zielbereich), bevorzugt 0,15 – 0,85 oder 1,18 – 6,66 (Startbereich) und 1,18 – 6,66 oder 0,15 – 0,85 (Zielbereich), besonders bevorzugt von 0,15 – 0,8 oder 1,25 – 6,66 (Startbereich) und 1,25 – 6,66 (Zielbereich) verlässt, wird die zugegebene Menge der Monomere pro Zeiteinheit derart geändert, dass das Verhältnis der Anzahl der Mole der in den Reaktor eintretenden Komponente A zur Anzahl der Mole der in den Reaktor eintretenden Komponente B wieder in dem oben definierten Bereich liegt.

#### Weiterführen nach dem Sprung:

Nach dem Sprung können sich die Mengen der zugegebenen Monomere pro Zeiteinheit folgendermaßen entwickeln: Beide Monomere können mit einer konstanten Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit weiter dosiert werden oder die zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit beider Komponenten können steigen oder die zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit beider Komponenten können fallen. Die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente A kann fallen und die der Komponente B steigen, die zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit der Komponente A kann steigen und die der Komponente B ebenfalls. Die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente B kann fallen und die der Komponente A



- steigen, die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente B kann steigen und die der Komponente A ebenfalls. Die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente A kann konstant gehalten werden, während die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente B steigt. Die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente A kann konstant gehalten werden, während die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente B fällt. Die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente B kann konstant gehalten werden, während die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente A fällt. Die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente B kann konstant gehalten werden, während die zugegebene Menge pro Zeiteinheit der Komponente A steigt. Die fallenden und steigenden zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit können sich z. B. entlang einer Geraden, einer Polynomfunktion 2.-5. Grades und einer Exponentialfunktion entwickeln. Diese Möglichkeiten können in beliebiger Reihenfolge und Kombination durchlaufen werden.

#### Inhalt der Quellen:

- 15 Die Dosierquellen enthalten die polymerisierbaren Komponenten sowie Hilfs- und Zusatzstoffe. Aus mindestens einer der primären Quellen wird mindestens eine polymerisierbare Komponente dosiert. Diese polymerisierbare Komponente kann entweder allein oder in Mischung mit Additiven, wie z. B. Verdünnungs- oder Solvatisierungsmitteln, Farbpigmenten, Dispersions- oder Emulgieragentien, Antioxidantien, Stabilisatoren, pH-Reglern, Kettentransferagentien, Vernetzungsmitteln, Initiatoren oder einer Komponente eines Redox-Initiatorsystems usw. dosiert werden. Die Zusammensetzung dieser primären Dosierquelle kann sich permanent ändern, wenn andere Stoffe aus sekundären Quellen zugegeben werden. In den sekundären Quellen können polymerisierbare Komponenten, Verdünnungs- oder Solvatisierungsmittel, Farbpigmente, Dispersions- oder Emulgieragentien, Antioxidantien, Stabilisatoren, pH-Regler, Kettentransferagentien, Vernetzungsmittel, Initiatoren oder eine Komponente eines Redox-Initiatorsystems usw. enthalten sein. Diese Stoffe können sowohl als Reinstoffe oder als Mischung mehrere Komponenten vorliegen. Bei der Dosierung ist darauf zu achten, dass eine sekundäre Quelle, die eine Komponente eines Redox-Initiatorsystems enthält nicht in diejenige primäre Dosierquelle gegeben wird, in der die andere Komponente dieses Redox-Initiatorsystems enthalten ist oder hineingegeben wird. Dies würde zur Polymerisation einer oder mehrerer polymerisierbarer Komponenten in

der primären Quelle und nicht in der Emulsionspolymerisationszone führen.

Zugegebene Mengen pro Zeiteinheit für Komponenten C und D:

- Die Menge der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit für die Komponenten C und D können für jede dieser Komponenten unabhängig voneinander und auch unabhängig von den Komponenten A und B oder abhängig von ihnen erfolgen. Wenn die Menge der zugegebenen Komponenten pro Zeiteinheit unabhängig von den Komponenten A und B erfolgt, dann können die zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit gleichbleibend linear erfolgen oder sich auch entsprechend einer beliebigen mathematischen Funktion ändern. Als mathematische Funktionen kommen Polynomfunktionen 1. – 5. Grades oder sinusartige Funktionen in Betracht. Bezogen auf die Gesamteintrittszeit der Komponenten A und B müssen die Komponenten C und D nicht während dieser gesamten Zeit dosiert werden. Es ist möglich, dass Dosierungen für die Komponenten C und D früher oder zeitgleich oder später anfangen als die der Komponenten A und B oder auch dass die Dosierungen für die Komponenten C und D früher oder zeitgleich oder später enden als die Dosierungen für die Komponenten A und B. Auch ein zwischenzeitliches Unterbrechen und erneutes Starten einer oder mehrere dieser Komponenten ist möglich. Auch Sprünge in den Mengen der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit dieser Komponenten C und D sind möglich. Der Übergang zwischen beiden Mengen der zugegebenen Komponenten C und/oder D pro Zeiteinheit ist jeder mögliche. Als mögliche Änderungen kommen folgende in Betracht: Angleichung der beiden zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit der Komponenten C und/oder D entlang jeder beliebigen, mathematischen Funktion (z. B.: Polynome 1. – 5. Grades und/oder sinusartige Funktionen, bevorzugt Polynome 1. – 3. Grades und/oder sinusartige Funktionen, besonders bevorzugt Polynome 1. Grades und/oder sinusartige Funktionen) oder durch Stoppen der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit, die die Komponente, in dem Bereich besitzt, der verlassen werden soll und zeitgleiches Starten der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit, die die Komponente, in dem Bereich besitzt, in den übergegangen wird.

Vorlage:

- Bevor die Dosierung der polymerisierbaren Komponenten in die Emulsionspolymerisationszone beginnt, kann sich in der Emulsionspolymerisationszone schon eine Mischung befinden,

die Solvatisierungsmittel, Dispersions- oder Emulgieragens enthält. Auch das Einbringen eines Komplexmierungsmittels, eines Saatlatex und der gesamten Menge oder von Teilmengen des Initiators ist möglich. Die Zusammensetzung und Herstellung eines solchen Saatlatex ist dem Fachmann bekannt und muss hier nicht weiter ausgeführt werden.

5

#### Polymerisationstemperatur:

Die gewählte Polymerisationstemperatur ist abhängig vom gewählten Initiatorsystem und kann sich im Bereich von 5 – 130 °C, bevorzugt im Bereich von 50 – 120 °C, noch bevorzugter im Bereich von 65 – 95 °C bewegen. Die Temperatur kann während der Umsetzung konstant sein oder variieren.

#### Aufarbeitung und Zugabe weiterer Hilfs- und Zusatzstoffe:

Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Produkt kann jedem dem Fachmann bekannten Verfahren unterworfen werden, das z. B. der Begleitstoffentfernung, Reinigung oder Aufkonzentrierung des Produktes, Weiterverarbeitung/Veredelung dient. Selbstverständlich können die Produkte noch mit Zusätzen von weiteren Additiven und Füllstoffen, wie: pH-Reglern, Komplexmierungsmitteln, grenzflächenaktive Substanzen, Antioxidantien, Farbstoffe, Pigmenten, Weichmachern, Vulkanisationsmitteln, Vulkanisationsbeschleunigern, Bioziden, Fungiziden, Entschäumern versehen werden.

20

#### Verwendung:

Ein Latex, der nach diesem Verfahren hergestellt wurde, kann für alle Anwendungsgebiete, in denen Latices aus Emulsionspolymerisationen eingesetzt werden, verwendet werden. Er eignet sich z. B. als Bindemittel für textile Flächengebilde, Papiere, als Bauzuschlagstoff, Rohstoff für die Herstellung von Farben sowie als Beschichtungsmittel für Bedarfsgegenstände.

#### Beispiele

Die Emulsionspolymerisationsreaktionszone, die in dieser Erfindung benutzt wird ist jeder Reaktor, der für die Herstellung von Emulsionspolymeren geeignet ausgestattet ist. Die verschiedenen Reaktoren und ihre Eignung für bestimmte Emulsions-Additions-

Polymerisationsreaktionen sind dem Fachmann gut bekannt.

Die 4 PCH-Gehalte im Vergleichsbeispiel 1 und in den Beispielen 1 und 2 wurden nach Extraktion der Latexprobe mit iso-Oktan durch GC-Analyse der in der organischen Phase angereicherten Komponente erhalten. Die Detektion erfolgte mit einem FID (Flammenionisationsdetektor). Die Nachweisgrenze liegt bei 3 org/kg bezogen auf die Originalprobe.

Vergleichsbeispiel 1 (zu Beispiel 1 und 2):

In den Reaktor werden 1332,66 g enthärtetes Wasser vorgelegt, dann werden 102,34 g eines Saatlatex und 0,35 g EDTA (Dinatriumsalz von Ethylendiamintetraessigsäure) zugeben. Der Reaktor wird verschlossen und dreimal mit N<sub>2</sub> sekuriert. Die Mischung wird auf 78 °C aufgeheizt und diese Temperatur konstant gehalten. Dann wird eine Dosierung bestehend aus 35,0 g Ammoniumpersulfat gelöst in 1166,55 g enthärtetem Wasser gestartet. Die Menge der zugegebenen Lösung pro Zeiteinheit beträgt 2,477 g/min. Der Startzeitpunkt dieser Dosierung ist der Zeitpunkt 0 Minuten. Zum Zeitpunkt 5 Minuten wird die Dosierung von 4 weiteren Komponenten gleichzeitig gestartet. Die erste Komponente besteht aus 70,0 g Acrylsäure, 14,0 g eines Alkylbenzolsulfonats und 1125,95 g enthärtetem Wasser. Die Menge der zugegebenen Lösung pro Zeiteinheit beträgt 3,361 g/min. Die zweite Komponente besteht aus 1645,0 g Butadien. Die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit startet mit 7,311 g/min und wird kontinuierlich über 360 min auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 1,828 g/min reduziert. Die dritte Komponente besteht aus 1750 g Styrol. Die Menge an zugegebenem Styrol pro Zeiteinheit startet mit 1,944 g/min und wird kontinuierlich über 360 min auf eine Menge an zugegebenem Styrol pro Zeiteinheit von 7,778 g/min gesteigert. Die 4. Komponente sind 19,25 g tertiär-Dodecylmercaptan. Die Menge an zugegebenem tertiär-Dodecylmercaptan pro Zeiteinheit startet mit 0,086 g/min und wird kontinuierlich über 360 min auf eine Menge an zugegebenem tertiär-Dodecylmercaptan pro Zeiteinheit von 0,021 g/min reduziert. Zum Zeitpunkt 365 Minuten werden die Dosierungen von Styrol, Butadien, tertiär-Dodecylmercaptan und der Lösung aus Acrylsäure, Alkylbenzolsulfonat und enthärtetem Wasser gestoppt. Zum Zeitpunkt 485 Minuten wird die Dosierung der Ammoniumpersulfatlösung gestoppt. Zum Zeitpunkt 485 Minuten werden

23,975 g Natriumhydroxid gelöst in 215,8 g enthärtetem Wasser zugegeben. Zum Zeitpunkt 545 Minuten wird der Reaktor abgekühlt. Der so erhaltene Latex besitzt einen Feststoffgehalt von 47,3 % und einen 4-PCH-Gehalt von 69 ppm.

5 Beispiel 1 (Erfindungsgemäßes Beispiel):

In den Reaktor werden 1332,66 g enthärtetes Wasser vorgelegt, dann werden 102,34 g eines Saatlatex und 0,35 g EDTA zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und dreimal mit N<sub>2</sub> sekuriert. Die Mischung wird auf 78 °C aufgeheizt und diese Temperatur konstant gehalten. Dann wird eine Dosierung bestehend aus 35,0 g Ammoniumpersulfat gelöst in 1166,55 g enthärtetem Wasser gestartet. Die Menge an zugegebener Lösung pro Zeiteinheit beträgt 2,477 g/min. Der Startzeitpunkt dieser Dosierung ist der Zeitpunkt 0 Minuten.

Zum Zeitpunkt 5 Minuten wird die Dosierung von 3 weiteren Komponenten gleichzeitig gestartet. Die erste Komponente besteht aus 70,0 g Acrylsäure, 14,0 g Alkylbenzolsulfonat und 1125,95 g enthärtetem Wasser. Die Menge an zugegebener Lösung pro Zeiteinheit beträgt 3,361 g/min. Die zweite Komponente besteht aus 1645,0 g Butadien. Die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit startet mit 7,311 g/min und wird kontinuierlich bis zum Zeitpunkt 210 Minuten auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 4,189 g/min reduziert. Die dritte Komponente besteht aus 612,5 g Styrol und 12,95 g tertiär-Dodecylmercaptan. Die Menge an zugegebener Mischung pro Zeiteinheit startet mit 2,030 g/min und wird bis zum Zeitpunkt 185 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebener Mischung pro Zeiteinheit von 4,915 g/min erhöht.


Zu dem Zeitpunkt 185 Minuten endet die Dosierung bestehend aus 612,5 g Styrol und 12,95 g tertiär-Dodecylmercaptan. Zum Zeitpunkt 185 Minuten wird die Dosierung einer weiteren Komponente gestartet. Diese besteht aus 1137,5 g Styrol und 6,3 g tertiär-Dodecylmercaptan. Die Menge an zugegebener Mischung pro Zeiteinheit startet mit 4,915 g/min und wird bis zum Zeitpunkt 210 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebener Mischung pro Zeiteinheit von 5,315 g/min erhöht.

Zum Zeitpunkt 210 Minuten wird die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 4,189 g/min auf 2,760 g/min reduziert. Ausgehend von einer Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 2,760 g/min wird die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 270 Minuten auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 1,847 g/min kontinuierlich abgesenkt. Zum Zeitpunkt 210 Minuten wird die Menge der zugegebenem Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Mischung pro Zeiteinheit von 5,315 g/min auf eine Menge der zugegebenem Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Mischung pro Zeiteinheit von 8,066 g/min erhöht. Ausgehend von einer Menge der zugegebenen Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Mischung pro Zeiteinheit von 8,066 g/min wird die Menge der zugegebenen Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Mischung pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 270 Minuten kontinuierlich auf eine Menge der zugegebenen Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Mischung pro Zeiteinheit von 9,027 g/min erhöht.

- 15 Zum Zeitpunkt 270 Minuten wird die Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 1,847 g/min auf eine Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 4,703 g/min erhöht. Ausgehend von dieser Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 4,703 g/min wird die Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 330 Minuten kontinuierlich auf eine Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 3,789 g/min erniedrigt. Zum Zeitpunkt 270 Minuten wird die Menge des zugegebenen Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Gemisches pro Zeiteinheit von 9,027 g/min auf eine Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit von 3,527 g/min erniedrigt. Ausgehend von dieser zugegebenen Menge des Gemisches pro Zeiteinheit von 3,527 g/min wird die Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 330 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 4,488 g/min erhöht.


Zum Zeitpunkt 330 Minuten wird die Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 3,789 g/min auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 2,361 g/min erniedrigt. Ausgehend von dieser Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 2,361 g/min wird die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit dann wieder bis zum

Zeitpunkt 365 Minuten kontinuierlich auf eine Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 1,828 g/min erniedrigt. Zum Zeitpunkt 330 Minuten wird die Menge der zugegebenen Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Mischung pro Zeiteinheit von 4,488 g/min auf eine Menge der zugegebenen Mischung pro Zeiteinheit von 7,238 g/min erhöht. Ausgehend von dieser Menge der zugegebenen Mischung pro Zeiteinheit von 7,238 g/min wird die Menge der zugegebenen Mischung pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 365 Minuten kontinuierlich auf eine Menge der zugegebenen Mischung pro Zeiteinheit von 7,799 g/min erhöht.

 Zum Zeitpunkt 365 Minuten werden die Dosierungen für Butadien, die Mischung Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan und die Mischung von Acrylsäure, Alkylbenzolsulfonat und enthärtetes Wasser gestoppt.

Zum Zeitpunkt 485 Minuten wird die Dosierung der wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat gestoppt.

Zum Zeitpunkt 485 Minuten werden 23,98 g Natriumhydroxid gelöst in 215,6 g enthärtetem Wasser zugegeben.

 Zum Zeitpunkt 545 Minuten wird der Reaktor abgekühlt. Der so erhaltene Latex besitzt einen Feststoffgehalt von 46,9 % und einen 4-PCH-Gehalt von 65 ppm.

#### Beispiel 2 (Erfindungsgemäßes Beispiel):

In den Reaktor werden 1332,66 g enthärtetes Wasser vorgelegt, dann werden 102,34 g eines Saatlatex und 0,35 g EDTA zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und dreimal mit N<sub>2</sub> sekuriert. Die Mischung wird auf 78 °C aufgeheizt und diese Temperatur konstant gehalten. Dann wird eine Dosierung bestehend aus 35,0 g Ammoniumpersulfat gelöst in 1166,55 g enthärtetem Wasser gestartet. Die Menge an zugegebener Lösung pro Zeiteinheit beträgt 2,477 g/min. Der Startzeitpunkt dieser Dosierung ist der Zeitpunkt 0 Minuten.

Zum Zeitpunkt 5 Minuten wird die Dosierung von 3 weiteren Komponenten gleichzeitig gestartet. Die erste Komponente besteht aus 70,0 g Acrylsäure, 14,0 g Alkylbenzolsulfonat und 1125,95 g enthärtetem Wasser. Die Menge an zugegebener Lösung pro Zeiteinheit beträgt 3,361 g/min. Die zweite Komponente besteht aus 1645,0 g Butadien. Die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit startet mit 7,311 g/min und wird kontinuierlich bis zum Zeitpunkt 175 Minuten auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 4,722 g/min reduziert. Die dritte Komponente besteht aus 612,5 g Styrol und 12,95 g tertiär-Dodecylmercaptan. Die Menge an zugegebener Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Mischung pro Zeiteinheit startet mit 2,030 g/min und wird bis zum Zeitpunkt 175 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 4,754 g/min erhöht.

Zum Zeitpunkt 175 Minuten wird die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 4,722 g/min auf eine Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 2,469 g/min erniedrigt. Ausgehend von dieser Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 2,469 g/min wird die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit weiter bis zum Zeitpunkt 270 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 1,022 g/min erniedrigt. Zum Zeitpunkt 175 Minuten wird die Menge an zugegebenem Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Gemisch pro Zeiteinheit von 4,754 g/min auf eine Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 9,092 g/min erhöht. Ausgehend von dieser Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 9,092 g/min wird die Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 185 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 9,252 g/min erhöht. Zu dem Zeitpunkt 185 Minuten endet die Dosierung bestehend aus 612,5 g Styrol und 12,95 g tertiär-Dodecylmercaptan.

Zum Zeitpunkt 185 Minuten wird eine weitere Komponente gestartet. Diese besteht aus 1137,5 g Styrol und 6,3 g tertiär-Dodecylmercaptan. Die Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit startet mit 9,252 g/min und wird bis zum Zeitpunkt 270 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 10,614 g/min erhöht.



Zum Zeitpunkt 270 Minuten wird die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 1,022 g/min auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 5,528 g/min erhöht. Ausgehend von dieser Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 5,528 g/min wird die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 365 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 4,081 g/min erniedrigt. Zum Zeitpunkt 270 Minuten wird die Menge des zugegebenen Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Gemisches pro Zeiteinheit von 10,614 g/min auf eine Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit von 1,939 g/min erniedrigt. Ausgehend von dieser Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 1,939 g/min wird die Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 365 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 3,622 g/min erhöht.

- 15 Zum Zeitpunkt 365 Minuten werden die Dosierungen für Butadien, die Mischung Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan und die Mischung von Acrylsäure, Alkylbenzolsulfonat und enthärtetes Wasser gestoppt.

Zum Zeitpunkt 485 Minuten wird die Dosierung der wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat gestoppt.

Zum Zeitpunkt 485 Minuten werden 23,98 g Natriumhydroxid gelöst in 215,6 g enthärtetem Wasser zugegeben.

- 25 Zum Zeitpunkt 545 Minuten wird der Reaktor abgekühlt. Der so erhaltene Latex hat einen Feststoffgehalt von 47,2 % und einen 4-PCH-Gehalt von 58 ppm.

Der 4-PCH-Gehalt im Vergleichsbeispiel 2 und im Beispiel 5 wurde auf einer mittelpolaren Kapillarsäule mit Helium als Trägergas, Temperaturgradient und Detektion mit FID (Flammenionisationsdetektor) durchgeführt. Vor Injektion wird die Probe mit Wasser

verdünnt. Die Quantifizierung erfolgt gegen externen Standard. Die Nachweisgrenze beträgt 10 mg/kg.

Vergleichsbeispiel 2 (zum Beispiel 4):

- 5 In den Reaktor werden 1332,1 g enthärtetes Wasser vorgelegt, dann werden 102,9 g eines Saatlatex und 0,35 g EDTA zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und dreimal mit N<sub>2</sub> sekuriert. Die Mischung wird auf 78 °C aufgeheizt und diese Temperatur konstant gehalten. Dann wird eine Dosierung bestehend aus 35,0 g Ammoniumpersulfat gelöst in 966,0 g enthärtetem Wasser gestartet. Die Menge an zugegebener Lösung pro Zeiteinheit beträgt 2,064 g/min. Der Startzeitpunkt dieser Dosierung ist der Zeitpunkt 0 Minuten.

- Zum Zeitpunkt 5 Minuten wird die Dosierung von 3 weiteren Komponenten gleichzeitig gestartet. Die erste Komponente besteht aus 70,0 g Acrylsäure, 14,0 g eines Alkylbenzolsulfonat und 1326,5 g enthärtetem Wasser. Die Menge an zugegebener Lösung  
15 pro Zeiteinheit beträgt 3,918 g/min. Die zweite Komponente besteht aus 1225,0 g Butadien. Die Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit startet mit 5,444 g/min und wird kontinuierlich bis zum Zeitpunkt 365 Minuten auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 1,361g/min abgesenkt. Die dritte Komponente besteht aus 759,5 g Styrol und 11,375 g tertiär-Dodecylmercaptan. Die Menge an zugegebenem Styrol/tertiär-  
20 Dodecylmercaptan-Gemisch pro Zeiteinheit startet mit 2,489 g/min und wird bis zum Zeitpunkt 185 Minuten kontinuierlich auf eine Menge an zugegebenem Gemisch pro Zeiteinheit von 6,076 g/min erhöht.

- Zum Zeitpunkt 185 Minuten endet die Dosierung bestehend aus 759,5 g Styrol und 11,375 g  
25 tertiär-Dodecylmercaptan. Zum Zeitpunkt 185 Minuten wird eine weitere Dosierung bestehend aus 1410,5 g Styrol und 6,125 g teritär-Dodecylmercaptan gestartet. Die Dosierung startet mit einer zugegebenen Menge des Gemisches pro Zeiteinheit von 6,076 g/min und wird  
ab Zeitpunkt 365 Minuten auf eine zugegebene Menge des Gemisches pro Zeiteinheit von 9,664 g/min gesteigert.

Zum Zeitpunkt 365 Minuten werden die Dosierungen von Butadien, die Mischung Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan und die Mischung von Acrylsäure, Alkylbenzolsulfonat und enthärtetem Wasser gestoppt.

- 5 Zum Zeitpunkt 485 Minuten wird die Dosierung der wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat gestoppt.

Zum Zeitpunkt 485 Minuten werden 23,98 g Natriumhydroxid gelöst in 215,8 g enthärtetem Wasser zugegeben.

Zum Zeitpunkt 545 Minuten wird der Reaktor abgekühlt. Der so erhaltene Latex hat einen Feststoffgehalt von 47,6 % und einen 4-PCH-Gehalt von 75 ppm.


Beispiel 4 (Erfindungsgemäßes Beispiel):

- 15 In den Reaktor werden 1315,64 g enthärtetes Wasser vorgelegt, dann werden 124,61 g eines Saatlatex und 0,35 g EDTA zugegeben. Der Reaktor wird verschlossen und dreimal mit N<sub>2</sub> sekuriert. Die Mischung wird auf 78 °C aufgeheizt und diese Temperatur konstant gehalten. Dann wird eine Dosierung bestehend aus 35,0 g Ammoniumpersulfat gelöst in 966,0 g enthärtetem Wasser gestartet. Die zugegebene Menge der Lösung pro Zeiteinheit beträgt
- 20 2,064 g/min. Der Startzeitpunkt dieser Dosierung ist der Zeitpunkt 0 Minuten.

- Zum Zeitpunkt 5 Minuten wird die Dosierung von 3 weiteren Komponenten gleichzeitig gestartet. Die erste Komponente besteht aus 70,0 g Acrylsäure, 14,0 g eines Alkylbenzolsulfonat und 1326,50 g enthärtetem Wasser. Die Menge der zugegebenen Lösung
- 25 pro Zeiteinheit beträgt 3,918 g/min. Die zweite Komponente besteht aus 1225,0 g Butadien. Die Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit startet mit 5,444 g/min und wird kontinuierlich bis zum Zeitpunkt 195 Minuten auf eine Menge an zugegebenem Butadien pro Zeiteinheit von 4,327 g/min reduziert. Die dritte Komponente besteht aus 595,39 g Styrol und 8,79 g
- 30 Dodecylmercaptan-Gemisches pro Zeiteinheit startet mit 2,451 g/min und wird bis zum


Zeitpunkt 185 Minuten auf eine zugegebene Menge der Mischung pro Zeiteinheit von 4,239 g/min erhöht.

5 Zum Zeitpunkt 185 Minuten endet die Dosierung bestehend aus 595,39 g Styrol und 8,79 g tertiär-Dodecylmercaptan.

 Zum Zeitpunkt 185 Minuten wird eine weitere Komponente gestartet. Diese besteht aus 1569,37 g Styrol und 8,72 g tertiär-Dodecylmercaptan. Die zugegebene Menge des Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Gemisches pro Zeiteinheit startet mit 4,239 g/min und wird bis zum Zeitpunkt 195 Minuten kontinuierlich auf eine zugegebene Menge des Gemisches pro Zeiteinheit von 4,322 g/min erhöht.

15 Zum Zeitpunkt 195 Minuten wird die Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 4,327 g/min auf eine Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 2,137 g/min erniedrigt. Ausgehend von dieser Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 2,137 g/min wird die Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 365 Minuten kontinuierlich auf eine Menge des zugegebenen Butadiens pro Zeiteinheit von 1,352 g/min reduziert. Zum Zeitpunkt 195 Minuten wird die Menge des zugegebenen Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan-Gemisches pro Zeiteinheit von einer Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit von 4,322 g/min auf eine Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit von 8,436 g/min erhöht. Ausgehend von dieser Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit von 8,436 g/min wird die Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit dann wieder bis zum Zeitpunkt 365 Minuten kontinuierlich auf eine Menge des zugegebenen Gemisches pro Zeiteinheit von 9,654 g/min erhöht.

25

 Zum Zeitpunkt 365 Minuten werden die Dosierungen für Butadien, die Mischung Styrol/tertiär-Dodecylmercaptan und die Mischung von Acrylsäure, Alkylbenzolsulfonat und enthärtetem Wasser gestoppt.

30 Zum Zeitpunkt 485 Minuten wird die Dosierung der wässrigen Lösung von Ammoniumpersulfat gestoppt.

Zum Zeitpunkt 485 Minuten werden 23,98 g Natriumhydroxid gelöst in 215,6 g enthärtetem Wasser zugegeben.

- 5 Zum Zeitpunkt 545 Minuten wird der Reaktor abgekühlt. Der so erhaltene Latex hat einen Feststoffgehalt von 47,3 % und einen 4-PCH-Gehalt von 63 ppm.

CR

**Patentansprüche:**

1. Latex, erhältlich durch Umsetzung von

- A) 30 – 90 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers,  
B) 70 – 10 Gew.-% Dien,  
C) 1 – 10 Gew.-%  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren und/oder -nitrile und/oder -amide,  
D) Hilfs- und Zusatzstoffe,

wobei die Summe A – C 100 Gew.-% ergibt,

durch Gradientenfahrweise der Komponenten A und B, dass heißt kontinuierliche Zunahme bei gleichzeitiger kontinuierlicher Abnahme der zugegebenen Mengen pro Zeiteinheit jeweils einer der beiden Komponenten, mit der Maßgabe, dass das Molverhältnis der eintretenden Komponenten A zu B aus einem Bereich von 0,15 – 0,95 oder 1,05 – 6,66 durch mindestens eine sprunghafte Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit auf ein Molverhältnis der eintretenden Komponenten A zu B im Bereich von 1,05 – 6,66 oder 0,15 – 0,95 eingestellt wird, und danach die Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit

- i) für A und B konstant,  
ii) und/oder abnehmend für A und steigend für B,  
iii) und/oder abnehmend für B und steigend für A

in beliebiger Reihenfolge einzeln oder kombiniert erfolgt.

2. Latex nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass Komponente A ausgewählt wird aus folgender Gruppe: C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkene, funktionalisierte Vinylverbindungen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkadiene mit isolierten Doppelbindungen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkatriene mit isolierten Doppelbindungen, C<sub>5</sub>- bis C<sub>20</sub>-Cycloolefine, vinylsubstituierte Aromaten,  $\alpha$ , $\beta$ -monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren ihre Nitrile, Amide und Anhydride, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Arylester von Acryl- oder Methacrylsäure.

3. Latex nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente A Vinylaromaten enthalten sind.

4. Latex nach Anspruch 3,

5 dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A Styrol enthalten ist.

5. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente B ausgewählt wird aus folgender Gruppe: C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Diene mit konjugierten Doppelbindungen.

6. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente B Butadien enthalten ist.

15 7. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass Komponente C ausgewählt wird aus folgender Gruppe: C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub> α,β-monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, Ester von C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub> α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkanolen, Amide von C<sub>3</sub> bis C<sub>6</sub> α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, Nitrile von C<sub>3</sub> – C<sub>6</sub> monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren und Anhydride von C<sub>3</sub>-bis C<sub>6</sub> α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren.

8. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass als Komponente C Acrylsäure und/oder Acrylnitril und/oder Acrylamid und/oder Methacrylsäure und/oder Itaconsäure enthalten ist.

9. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,

30 dadurch gekennzeichnet,

dass mindestens eine der Komponenten D ausgewählt wird aus folgender Gruppe: grenzflächenaktive Substanzen, Initiatoren, Molekulargewichtsregler, pH-Regler, Komplexbildner sowie Mischungen dieser Komponenten.

- 5 10. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass vor Beginn der Gradientenfahrweise ein Teil der Komponenten A und B  
gleichbleibend linear zudosiert wird.

- 10 11. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass vor Erreichen des entsprechenden Molverhältnisses von A zu B die  
Gradientenfahrweise ohne oder mit ein- oder mehrmaliger Umkehrung der Änderung der  
zugegebenen Menge pro Zeiteinheit von A und B erfolgt.

15

12. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass zwei, drei oder vier sprunghafte Änderungen der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit  
erfolgen.

20

13. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Umsetzung im Bereich von 5 bis 130 °C erfolgt und die Temperatur während der  
Umsetzung konstant ist oder variiert.

25

14. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Komponente C mit einer konstanten und/oder mit einer abnehmenden und/oder  
einer zunehmenden Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit und beliebige  
30 Kombinationen davon und abhängig oder unabhängig von den zugegebenen Menge pro  
Zeiteinheit der Komponenten A und B



zugefahren wird.

15. Latex nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Komponenten D mit einer konstanten und/oder mit einer abnehmenden und/oder einer zunehmenden Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit und beliebige Kombinationen davon und abhängig oder unabhängig von den zugegebenen Menge pro Zeiteinheit der Komponenten A und B.  
zugefahren wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines Latex, erhältlich durch Umsetzung von

- A) 30 – 90 Gew.-% mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers,  
B) 70 – 10 Gew.-% Dien,  
C) 1 – 10 Gew.-%  $\alpha$ -,  $\beta$ -ungesättigter Carbonsäuren und/oder -nitrile und/oder -amide,  
15 D) Hilfs- und Zusatzstoffe,

wobei die Summe A – C 100 Gew.-% ergibt,

durch Gradientenfahrweise der Komponenten A und B, dass heißt kontinuierliche Zunahme bei gleichzeitiger kontinuierlicher Abnahme der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit jeweils einer der beiden Komponenten, mit der Maßgabe, dass das Molverhältnis der eintretenden Komponenten A zu B aus einem Bereich zwischen 0,15 – 0,95 oder 1,05 – 6,66 durch mindestens eine sprunghafte Änderung der zudosierten Menge pro Zeiteinheit auf ein Molverhältnis der eintretenden Komponente A zu B im Bereich von 1,05 – 6,66 oder 0,15 – 0,95 eingestellt wird und danach die Änderung der zugegebenen Menge pro Zeiteinheit

- 20  
25 i) für A und B konstant,  
ii) Und/oder abnehmend für A und steigend für B,  
iii) und/oder abnehmend für B und steigend für A

in beliebiger Reihenfolge einzeln oder kombiniert erfolgt.

30

17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 eingesetzt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,

5

dadurch gekennzeichnet,

dass bei einer Temperatur von 5 bis 130 umgesetzt wird.

9

**Zusammenfassung:**

Latex und Verfahren zu seiner Herstellung.

- 5 Die Erfindung betrifft einen Latex, erhältlich durch Umsetzung in einer Gradientenfahrweise, mit der Maßgabe, dass das Molverhältnis der eintretenden Komponenten A zu B aus einem Bereich zwischen 0,15 – 0,95 oder 1,05 – 6,66 durch mindestens eine sprunghafte Änderung der zudosierten Menge pro Zeiteinheit auf ein Molverhältnis der eintretenden Komponente A zu B im Bereich von 1,05 – 6,66 oder 0,15 – 0,95 eingestellt wird.

9